

CAPITULO 1

La estructura de los sólidos.

1.1 La tabla periódica de Mendeleiev.

La tabla periódica de Mendeleiev agrupa a todos los elementos conocidos siguiendo el orden de su número atómico, el que coincide con la cantidad de electrones orbitales que posee; dicha tabla se halla adecuadamente descripta en los libros de química inorgánica y de ella elegiremos algunos elementos que tienen propiedades específicas muy interesantes y que lo hacen aptos para construir con ellos dispositivos electrónicos denominados de *estado sólido* y que dieron a la electrónica el desarrollo que tiene en la actualidad. Una parte de dicha tabla se halla graficada en el cuadro 1-I, y en él se puede ver que faltan algunos elementos como por ejemplo aquéllos cuyo número atómico está comprendidos entre el 19 y el 28 y entre el 37 y el 46. Los que sí figuran en el citado cuadro son los que corresponden a uno de los subgrupos en que se dividen las diferentes columnas y que tienen propiedades que nos son de sumo interés.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>H</i> 1							<i>He</i> 2
<i>Li</i> 3	<i>Be</i> 4	<i>B</i> 5	<i>C</i> 6	<i>N</i> 7	<i>O</i> 8	<i>F</i> 9	<i>Ne</i> 10
<i>Na</i> 11	<i>Mg</i> 12	<i>Al</i> 13	<i>Si</i> 14	<i>P</i> 15	<i>S</i> 16	<i>Cl</i> 17	<i>A</i> 18
<i>Cu</i> 29	<i>Zn</i> 30	<i>Ga</i> 31	<i>Ge</i> 32	<i>As</i> 33	<i>Se</i> 34	<i>Br</i> 35	<i>Kr</i> 36
<i>Ag</i> 47	<i>Cd</i> 48	<i>In</i> 49	<i>Sn</i> 50	<i>Sb</i> 51	<i>Te</i> 52	<i>J</i> 53	<i>Xe</i> 54
<i>Au</i> 79	<i>Hg</i> 80	<i>Tl</i> 81	<i>Pb</i> 82	<i>Bi</i> 83	<i>Po</i> 84	<i>At</i> 85	<i>Rn</i> 86

Cuadro 1-I

Cuando analizamos la tabla periódica de los elementos, notamos que la misma está dividida en 8 columnas numeradas en números romanos de I a VIII; dicho número indica la cantidad de electrones que contiene la última órbita y es así que los que se encuentran en la columna III, también llamado grupo III, son trivalentes; los del grupo V pentavalentes, etc.. Hay una excepción en el caso del *He* (helio) que tiene número atómico 2 y sin embargo está en la columna VIII. En esa misma columna están el *Ne* (neón), el *A* (argón), etc., que sí tienen 8

electrones en su última órbita y como tales son estables, como el helio es el primer elemento noble y solamente tiene 2 electrones, por tener similares características que los demás de la columna VIII, se lo ubica también en dicha columna.

Notemos que al referirnos a un gas, en todo momento hemos hablado de moléculas y no de átomos; eso se debe a que los átomos que normalmente están en estado gaseoso, como el H (hidrógeno), que tiene número atómico 1 y está en la columna I con un electrón en su última órbita; el O (oxígeno) que tiene número atómico 8 y está en el grupo VI con 6 electrones en su última órbita; el Cl (cloro), con número atómico 17 y está en el grupo V con 5 electrones en su última órbita, etc.; tienen, como podemos observar, su última órbita incompleta, lo que los hace inestables; es por eso que tienden a unirse con otros átomos para formar un conjunto estable, cosa que logra cuando completa la última órbita, tal como le sucede a los denominados “**elementos nobles**”. Ese es el caso del He (helio) que tiene número atómico 2 y con los dos electrones completa la capa de $n=1$ o el Ne (neón) que tiene número atómico 10 y que tiene 2 electrones en la capa de $n=1$ y 8 en la de $n=2$ con lo que completa la última órbita. Salvo el helio que se estabiliza con 2 electrones, todos los demás, como ser el ya mencionado Ne con número atómico 10; o el A (argón) 18; Kr (kriptón) 36; Xe (xenón) 54 y Rn (radón) 86 tienen 8 electrones en su última órbita y son elementos estables, esos ocho electrones se denominan *octeto* y completa así su última órbita confiriendo estabilidad al átomo en cuestión, dicho átomo no tiene en estas condiciones, capacidad para combinarse con ningún otro elemento para formar una sustancia compuesta, ni agruparse con otros átomos del mismo elemento. Cabe destacar que el *octeto* completa la última órbita, pero las órbitas interiores completas, tienen generalmente un número mucho mayor de electrones.

Los elementos que no pertenecen al grupo VIII no logran completar su órbita; y necesitan para estabilizarse agregar electrones para completar el denominado “*octeto*” que no es otra cosa que lograr completar los 8 electrones necesarios para obtener la estructura de los elementos nobles. La química nos enseña que hay dos leyes que permiten ligar átomos para constituir conjuntos estables, esas leyes son la *covalencia*, y la *electrovalencia*; la primera se halla generalmente vinculada a la unión de átomos iguales mientras que cuando se vinculan elementos distintos que permiten formar compuestos tales como el agua, H_2O o el ácido sulfúrico H_2SO_4 ; en general la ligadura es del tipo *electrovalente*. La unión de átomos por medio de ligaduras *covalentes* permite que ambos átomos compartan algún electrón en una acción netamente comunitaria, de manera que cada átomo cree tener más electrones de los que realmente tiene. Un caso típico de unión por medio de ligadura covalente es el del H (hidrógeno), el cual tiene un solo electrón que está ubicado en su órbita de $n=1$; el hidrógeno es sumamente inestable y cuando está en presencia de otros átomos del mismo elemento constituyendo un gas, se relacionan dos de ellos y comparten su electrón de manera que cada uno cree tener 2 siendo que en realidad sigue teniendo cada átomo uno solo. De cualquier manera, ese conjunto de dos átomos de hidrógeno constituye un sistema estable y se lo denomina **molécula**, es por eso que cuando hablemos de un gas de hidrógeno no hablaremos de los átomos del mismo sino de las moléculas y no las llamaremos “ H ” sino “ H_2 ”.

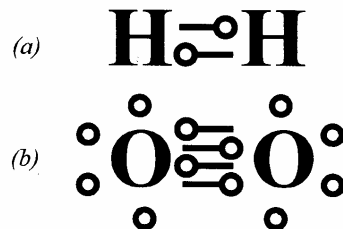


Figura 1-1. En (a) 2 átomos de hidrógeno y en (b) 2 de oxígeno, se estabilizan compartiendo electrones por medio de ligaduras covalentes.

Otro tanto sucede con el oxígeno; éste tiene número atómico 8 y tiene dos electrones en su primer órbita y 6 en la segunda y última; necesita 8 para estabilizarse razón por la cual se unen dos átomos y cada uno comparte 2 electrones con el otro; cada uno cree tener los 6 propios mas 2 que le presta el otro o sea 8 electrones. Lo dicho se puede apreciar en la figura 1-1 para el hidrógeno y para el oxígeno.

1.2- Estados de la materia.

La materia se presenta en la naturaleza en tres estados, sólido, líquido y gaseoso; la diferencia fundamental entre ellos es la distancia que separa entre si a los átomos que componen a la materia en cuestión. El estado sólido es de vital importancia para nuestra materia, y su estudio da lugar a toda una física denominada justamente "*física del estado sólido*" y que se estudia por medio de la "*física cuántica*" o más específicamente la parte de dicha física que estudia la dinámica de las partículas cuánticas que se denomina "*mecánica cuántica*". Dedicaremos gran parte de nuestro curso al estudio de los sólidos los que, como veremos oportunamente, se denominan cristales.

No obstante esto, antes de estudiar de lleno a los "*cristales*", dedicaremos algunos párrafos para comentar muy someramente algo sobre la "*teoría cinética de los gases*", debido a que las partículas cuánticas que forman parte de los sólidos, se comportan en más de una ocasión como si fueran gases.

1.2.1- Gases.

Un gas es una agrupación desordenada de moléculas, en donde cada una de ellas puede desplazarse libremente entre las demás. Ese conjunto de partículas constituye el universo que estamos estudiando. Puesto que ese conjunto de moléculas que denominamos gas, no tiene forma propia sino que adopta la del recipiente que la contiene, un mismo número de ellas puede estar alojada en recipientes de distintos tamaños, lo que quiere decir que el volumen del gas puede ser cualquiera, dependiendo únicamente del volumen del recipiente; es decir, que la separación entre las moléculas componentes del gas en cuestión, no es fija.

Las moléculas del gas están muy separadas entre si, tanto que cada una ve a las demás como partículas eléctricamente neutras y como tal, la única interacción que existe entre ellas es la atracción de tipo gravitatoria; como consecuencia de dicha atracción, todas las moléculas tendrían que tender a "*pegarse*" como sucede con las bolitas que tiramos dentro de un frasco, eso sucedería a 0°K; pero como el conjunto de partículas se encuentra en un ambiente térmico, como consecuencia de la temperatura ambiente las moléculas se agitan adquiriendo energía cinética y moviéndose continuamente sin dirección fija; ese movimiento continuo sin dirección fija, hace que las moléculas tiendan a desplazarse de las zonas de mayor concentración hacia las de menor concentración, en un fenómeno netamente probabilístico denominado "*difusión*". En estas condiciones está la fuerza de atracción gravitatoria mencionada anteriormente, que tiende a acercar a las moléculas entre si y otra fuerza, consecuencia de la temperatura, que tiende a separarlas; esta última fuerza será tanto mayor cuanto mayor sea la velocidad de agitación que es directamente proporcional a la temperatura. Como no hay nada que obligue a una partícula cualquiera a seguir una dirección determinada, el movimiento se dará alternativamente en una y otra dirección debido al choque entre partículas vecinas, de manera que transcurrido un cierto tiempo, la molécula se habrá movido continuamente sin desplazarse de su posición inicial. La molécula tiene velocidad instantánea distinta de cero, lo que le da energía cinética, pero velocidad media igual a cero. A esa *agitación térmica*, que es el movimiento continuo sin

ninguna dirección provocado por la temperatura ambiente, se la denomina “**movimiento Browniano**”.

Es justamente el fenómeno de agitación térmica el que produce, consecuencia de su continuo movimiento, choques entre las mismas moléculas y entre éstas y las paredes del recipiente que las contiene; ese golpeteo es el que produce la presión del gas y que es consecuencia de la temperatura. Sin temperatura no habría presión y ésta crecerá proporcionalmente con aquélla.

Si observamos a una molécula cualquiera; vemos que la misma se agita y choca, como hemos dicho, con otras moléculas varias veces en la unidad de tiempo; vamos a llamar **tiempo libre medio**; al promedio del tiempo que transcurre entre el instante en que una molécula tiene un choque con otra molécula y el instante en que vuelve a tener otro choque; y llamaremos **camino libre medio**; al promedio de la distancia que la molécula recorrió en el intervalo de tiempo transcurrido entre dos choques, o sea en el tiempo libre medio.

En los sólidos, los átomos se encuentran tan cerca uno de otro, que los electrones de cada uno de ellos se confunde con los de los otros, constituyendo una única nube electrónica común a todos los núcleos que conforman el sistema¹. Esto implica que cada átomo, siendo un sistema cuántico distinto, con estados energéticos que son únicos e irrepetibles dentro del mismo átomo como sistema cuántico, vea que sus electrones se encuentran dentro de otros sistemas que tienen esos mismos estados energéticos y se ve a su vez invadido por electrones de iguales estados energéticos que los suyos, provenientes de átomos vecinos.

En este caso, los “*n*” átomos que forman al sólido en cuestión, no podrán constituir “*n*” sistemas cuánticos diferentes, sino que tendrán que constituir un único y gran sistema cuántico, y como tal, en él tendrá que cumplirse el “*principio de exclusión de Pauli*” que dice que “*en un sistema cuántico, no podrán haber dos estados con los mismos cuatro números cuánticos*”. Si tenemos un sistema formado por una agrupación de átomos, solamente interaccionarán los electrones de los niveles más exteriores de cada átomo; es entre los estados en que se encuentran esos electrones que se debe cumplir el principio de exclusión de Pauli, y serán esos estados que interaccionan los que constituyen el **sistema cuántico**, habrá en el cristal un enorme número de electrones que van a permanecer con su estado energético puesto que al ser electrones muy internos del átomo, no interaccionarán con los equivalentes de sus vecinos, que se comportan como un gas y que consecuentemente no forman parte del sistema cuántico. Eso lo veremos con más detalle en los puntos siguientes.

1.2.2- Sólidos - Estructura cristalina.

Según viéramos al comienzo de este capítulo, los átomos que forman un gas se disponen en forma de moléculas y las mismas se encuentran muy separadas entre sí y en constante movimiento, producto de la agitación térmica.

Dicho en palabras mas simples, un átomo individual constituye un “**sistema cuántico**” en el cual, según el “*principio de exclusión de Pauli*” no pueden haber dos estados que tengan los mismos cuatro números cuánticos; si tenemos dos átomos iguales, tendrá cada uno de ellos considerado en forma separada, los mismos estados cuánticos, que pueden coexistir debido a que cada uno de ellos representa un sistema cuántico diferente. Si ambos átomos se acercan a punto tal que algunas órbitas de ambos se confunden, también se confundirán algunos estados

¹ No todos los electrones se comparten entre átomos formando una única nube electrónica, eso sucede con los más externos que están ubicados en órbitas incompletas. Los electrones internos, como veremos luego, no intraccionan con los equivalentes de otros átomos y quedan encerrados en su propio átomo.

dinámicos de ambos átomos, es decir, que el conjunto, para los estados que interaccionan, representaría ahora un único sistema cuántico y como tal no podría tener grupos repetidos de cuatro números cuánticos. Si los átomos se acercan mucho, son cada vez más los estados que interaccionan y entre estos, debido al principio de exclusión de Pauli, el sistema reaccionará tratando de rechazar a los átomos para que los mismos se alejen lo suficiente, de manera que no exista interacción; pero si esto sucede, ambos átomos tenderían a atraerse nuevamente y nuevamente a ser rechazados. Evidentemente la situación de equilibrio se logra con un cierto grado de deformación que produzca un rechazo que compense exactamente la atracción. El conjunto es ahora un único sistema cuántico y al deformarse, se habrán formado nuevos estados, para poder así tener a los electrones de ambos átomos coexistiendo en el mismo sistema. Como veremos al hablar de las bandas de energía; se crean nuevos niveles, pero como la energía total debe ser la misma por el principio de conservación de la energía; la primitiva no estará más y aparecerá un nivel por debajo y otro por encima de cada uno de los niveles existentes en el átomo individual. Cuando estén compensadas las fuerzas de atracción y de repulsión, los átomos quedarán entre sí a una distancia fija que llamaremos " a_0 ".

Si en lugar de 2, tenemos " n " átomos, el número de estados distintos tendrá que multiplicarse por " n " y aparecerán fuerzas de repulsión entre los distintos átomos que compensen las de atracción gravitatoria existente entre todos ellos. Estas fuerzas denominadas "**estructurales**" por el hecho de ser la resultante de la acción de todos los átomos sobre cada uno de ellos, es uniforme y como resultado de ellas, los átomos se disponen en el espacio de una manera perfectamente ordenada; luego, la disposición de los átomos en dicho espacio, deberá formar figuras geométricas en donde existirá lo que se llama **simetría**. Dicha simetría hace que los átomos no se dispongan de manera desordenada, sino que por el contrario se ordenen formando conjuntos geométricos. A esa agrupación geométrica de átomos constitutivos del sólido se lo denomina "**red cristalina**", y al sólido propiamente dicho, "**cristal**".

La red más sencilla es la cúbica, de la cual existen tres tipos, la "**cúbica simple**" la "**cúbica de caras centradas**" y la "**cúbica de cuerpo centrado**".

En la figura 1-2 se puede ver un ejemplo de cada una de las redes mencionadas, en (a) se muestra la red cristalina cúbica que corresponde a un cubo imaginario en el cual se ubica un átomo en cada uno de sus vértices; ese cubo corresponde a lo que se llama la **celda unitaria** puesto que permite conocer la disposición que tendrán los átomos en el cristal que cristaliza en esa forma, con sólo desplazar dicha celda según las tres direcciones del espacio. En (b), se ve la celda unitaria cúbica con el agregado de un átomo en el centro del cubo y en (c) la celda unitaria cúbica con el agregado de un átomo en el centro de cada cara del cubo.

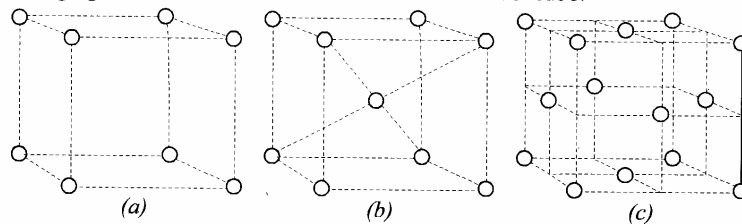


Figura 1-2 Redes cristalinas. (a) cúbica simple; (b) de cuerpo centrado; (c) de caras centradas

El tamaño de la celda depende de la separación que tienen entre sí los átomos y ésta del tamaño del átomo. Un átomo será chico si tiene número atómico bajo, es decir si tiene

pocos electrones; será grande, por el contrario, si tiene número atómico alto o sea si tiene muchos electrones.

En (a) de la figura 1-2, vemos que cada átomo está en el vértice de un cubo, por lo tanto es compartido en realidad por 8 cubos correspondientes cada uno a una celda unitaria, por lo tanto, solamente $\frac{1}{8}$ de cada átomo pertenece a la celda en cuestión, luego la cantidad de átomos que contiene una celda unitaria cúbica será $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$. La celda cúbica con cuerpo centrado que se ve en la figura 1-2(b), tiene en cambio 2 átomos, dado que tiene el que queda representado por los 8 vértices más el del centro que es todo de la celda en estudio. Finalmente, la celda cúbica de caras centradas, tendrá 4 átomos, dado que el del centro de cada cara se halla compartido por 2 celdas, luego serán $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$.

La propiedad del cristal, dependerá de la forma en que se hallan dispuestos los átomos en su estructura cristalina, puesto que la distancia entre átomos no será la misma si, por ejemplo en la cristalización cúbica recientemente mencionada, medimos dicha distancia según la arista del cubo o según la diagonal del cuerpo o de la cara. Para identificar la disposición atómica en consideración, tomamos planos paralelos que corten de distinta forma a la celda unitaria; según las caras, o según las diagonales, etc., según cuales sean estos planos, contendrán átomos con distinta ubicación y los planos entre sí, tendrán distinta separación; las propiedades del cristal serán distintas de acuerdo al plano que se considere. Para poder identificar estos planos se utilizan los denominados índices de Miller que se basan en la determinación del punto de cruce del plano en consideración, con los *ejes cristalográficos* que corresponden a las tres direcciones del espacio x, y, z , dichos índices valdrán "1" o "0" según corten o no al eje cristalográfico; es decir, si el plano en consideración es paralelo al plano $x-y$ quiere decir que corta al eje z y no corta ni al x ni al y , los índices de Miller para este plano serán $(0;0;1)$; si en cambio el plano atravesara en diagonal a dos caras del cubo, por ejemplo a las paralelas al plano $x-z$, cortaría a dichos ejes y no cortaría al y , los índices de Miller serían para este caso $(1;0;1)$. Si cortara a los tres ejes, serían $(1;1;1)$. En la figura 1-3 se muestran los tres planos mencionados recientemente.

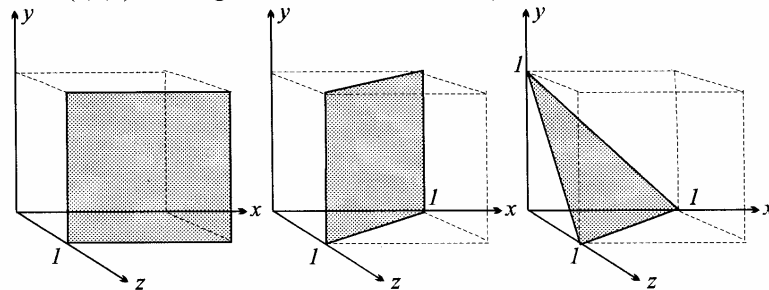


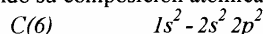
Figura 1-3 Planos cristalográficos determinados por medio de los índices de Miller. (a) $0,0,1$; (b) $1,0,1$ y (c) $1,1,1$.

1.3- Materiales semiconductores.

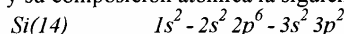
Al hablar de materiales semiconductores, nos referiremos a ciertos elementos que tienen una estructura atómica determinada; los elementos cuyo comportamiento es el de semiconductor, deben pertenecer al grupo IV de la tabla de Mendeleiev y tener sus órbitas interiores completas.

Los materiales semiconductores en cuestión se presentan en la naturaleza en estado sólido y como tales conducen la electricidad en forma moderada; menos que un conductor y más que un aislador. De todas formas, como veremos oportunamente, el nombre “semiconductor” no se debe a esta “semiconducción” sino a un comportamiento especial que es consecuencia de la forma en que se unen los átomos para formar el sólido que según vimos recientemente llamamos “cristal”.

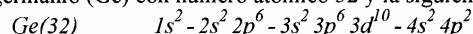
De acuerdo con la notación espectral, el átomo genérico semiconductor, tiene en su última órbita a sus 4 átomos dispuestos 2 en el nivel “s” y 2 en el nivel “p” y deben tener, como dijéramos, sus niveles interiores completos. Observando la tabla de Mendeleiev del “Cuadro 1-I” vemos que el primer átomo que se encuentra en esa situación es el carbono (C) que tiene número atómico 6 siendo su composición atómica la siguiente:



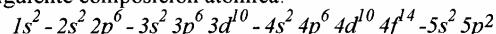
el próximo elemento en la columna IV que se encuentra debajo del C es el silicio (Si), su número atómico es 14 y su composición atómica la siguiente:



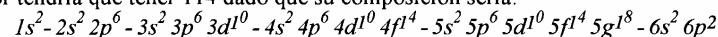
siguiendo en el recorrido de la tabla, en la misma columna que el silicio y justo debajo de él se encuentra el germanio (Ge) con número atómico 32 y la siguiente composición atómica:



si seguimos avanzando en la tabla, siempre en la columna IV encontramos, debajo del Ge al Sn (estaño) que por tener número atómico 50 tiene 50 electrones, no obstante, no alcanza solamente con la condición de pertenecer al grupo IV, debe tener además todos los niveles interiores ocupados y el elemento que después del germanio cumpliría con esa condición necesaria tendría que tener la siguiente composición atómica:



que como podemos ver, tiene 64 electrones; por lo cual, el Sn no tiene comportamiento de semiconductor, dado que sus niveles interiores no están totalmente ocupados. Otro tanto sucede con el siguiente que corresponde al plomo (Pb) dado que tiene 82 electrones y para que fuera semiconductor tendría que tener 114 dado que su composición sería:



Por todo lo dicho, solamente tienen comportamiento “semiconductor” el C; el Si y el Ge refiriéndonos a “monoelementos”² veremos mas adelante que hay compuestos constituidos por elementos del grupo III y del V que tienen comportamiento semiconductor; hablaremos de ellos en ocasión de referirnos a dispositivos optoelectrónicos que son aquellos dispositivos que pueden controlar luz o ser controlados por ella.

Resumiendo: **“Se denomina semiconductor a aquellos cristales formados por elementos del grupo IV de la tabla de Mendeleiev que tienen todas sus órbitas interiores completas; en esas condiciones se encuentra el carbono, el silicio y el germanio”**

Como acotación, diremos que el carbono se encuentra en la naturaleza con formas cristalinas distintas; fenómeno que se denomina alotropía, y que confiere al material comportamientos distintos; dos de esas formas cristalinas son el “**carbón grafito**” y el “**carbón diamante**” con propiedades muy distintas; el grafito es un conductor además de ser un muy buen lubricante y utilizarse para fabricar las minas de los lápices; mientras que el

² Nos referimos al hablar de monoelemento, a un cristal formado únicamente por átomos del semiconductor en cuestión, es decir carbono, silicio o germanio. Mas adelante nos referiremos a cristales semiconductores compuestos formado por átomos de 2 elementos como por ejemplo As y Ga para formar el Arseniuro de Galio.

diamante, considerado durante mucho tiempo como aislador debido al alto valor de su rigidez dieléctrica, es en realidad un semiconductor.

1.3.1- Estructura cristalina del semiconductor (C; Si y Ge).

Hay un cristal cuya red se encuentra en los antiguos textos de química como "*red del diamante*" y que no es otra cosa que la red cristalina de los tres materiales semiconductores *carbono*, *silicio* y *germanio* ya mencionados anteriormente. Dichos materiales, según comentáramos en su oportunidad, pertenecen al grupo IV de la tabla de Mendeleiev, o sea que tienen 4 electrones en su última órbita y tienen todas las órbitas interiores completas. Una órbita llena no puede aceptar ni ceder electrones, por lo tanto no contribuye en nada a la capacidad que tiene el elemento de combinarse con otros átomos, ya sea para formar compuestos con átomos distintos o para formar moléculas con átomos iguales; por lo tanto los electrones internos del átomo, es decir todos los que no son electrones de valencia, considerados con igual número de protones del núcleo se neutralizan y es como si no estuvieran excepto para la determinación del peso del átomo y de su tamaño; por lo tanto el C, como el Si o el Ge, pueden considerarse como un átomo genérico que tiene un núcleo virtual con 4 cargas positivas que corresponden a los protones que no fueran neutralizados por electrones de órbitas internas y 4 electrones, que son los electrones de valencia.

Como el carbono tiene número atómico 6, el núcleo incluye a los 6 protones y a 2 electrones del nivel $n=1$; el silicio que tiene número atómico 14, incluirá en su núcleo a los 14 protones y a 10 electrones de los niveles de $n=1$ y $n=2$ y el germanio con número atómico 32 cuenta con los 32 protones en su núcleo más 28 electrones de los niveles $n=1$; $n=2$ y $n=3$. En la figura 1-4, hemos dibujado a ese átomo virtual que representará en lo sucesivo al átomo de semiconductor.

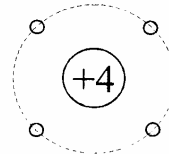


Figura 1-4 Átomo virtual del semiconductor.

El tema que nos interesa es el estudio de la red cristalina del semiconductor, la que es consecuencia de la forma muy particular que tienen dichos átomos de unirse entre sí y es bastante compleja. La celda unitaria del cristal **semiconductor** consiste en una red cúbica de caras centradas pero con 4 átomos en su interior. Si imaginamos al cubo principal dividido en 8 cubitos más pequeños, 4 de ellos en forma alternada tendrán a su vez un átomo en su centro.

Lo dicho se muestra en la figura 1-5 y en ella se han dibujado barras que vinculan a cada átomo con los 4 átomos que lo rodean; cada uno de los cuatro estará ligado con el átomo mencionado recién y con otros 3. Ese encadenamiento de cada átomo componente del retículo cristalino con otros 4, es una consecuencia de la forma que tiene el semiconductor de formar moléculas estables por medio de la unión con otros átomos tal como viéramos que sucedía con el hidrógeno o con el oxígeno; y también como ellos, la unión con otros átomos de semiconductor se produce por medio de ligaduras covalentes.

En el caso del semiconductor, por ser tetravalente necesita conseguir 4 electrones mas para completar el octeto y lograr estabilizarse; pero en lugar de compartir los 4 electrones con otro átomo que a su vez ceda sus 4 electrones y estabilizarse entre ambos, solamente comparte con otro átomo un electrón de manera que necesita 4 átomos para estabilizarse; el átomo en cuestión se estabiliza pero no así los otros cuatro que requieren del átomo primitivo más otros tres.

Ese es el significado que tienen las barras con que hemos unido, en la figura 1-5, a un átomo con otros cuatro pudiendo suponer que esas barras son en realidad tubos dentro de los cuales están los dos electrones que comparten los dos átomos ligados por esa barra. Cada

electrón compartido constituye una *ligadura* y el electrón que forma una ligadura se denomina *electrón ligado*.

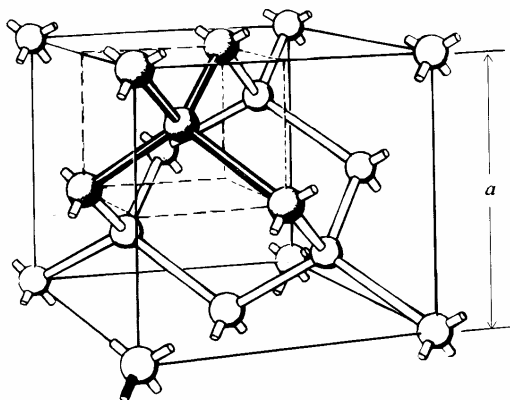


Figura 1-5 Estructura diamantina de un cristal. Para el C, Si y Ge: $a = 3,56\text{\AA}$, $5,43\text{\AA}$ y $5,66\text{\AA}$ respectivamente. El cubo grande contiene 8 átomos. (De W. SHOCKLEY, *Electrons and Holes in Semiconductors*. D. Van Nostrand, Inc., New York, 1950.

en donde marcaremos un círculo que representa al núcleo virtual del átomo con 4 cargas positivas y 4 electrones a su alrededor; cada átomo comparte un electrón con cada uno de sus 4 vecinos.

Lo dicho se aprecia en la figura 1-6, en donde vemos que a cada átomo le pertenecen 4 electrones al igual que en el átomo libre; pero en el cristal, los átomos que lograron compartir sus cuatro electrones con otros tantos átomos vecinos, han satisfecho sus necesidades de estabilidad, por lo cual no hay ningún estado permitido entre esos átomos, que no esté ocupado por un electrón de algún átomo. No sucede así con todos los átomos que componen el cristal, porque si bien es cierto que los átomos van satisfaciendo sus necesidades de estabilidad por medio de ligaduras covalentes con otros átomos; es también cierto que no todos los átomos tienen completas sus ligaduras, dado que los que conforman la periferia de esa agrupación tienen por lo menos una de sus ligaduras sin completar. Si seguimos agregando átomos, vamos a completar las ligaduras de los átomos que eran hasta ahora externos pero transferimos el problema a los que ahora ocupan la capa exterior. Podremos formar un cristal tan grande como queramos, pero nunca tendremos completas todas las ligaduras o sea que no podríamos tener la totalidad de átomos formando un conjunto estable. No existe, consecuentemente, la molécula de semiconductor.

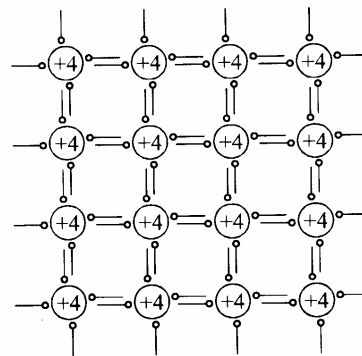


Figura 1-6 Representación esquemática plana de la estructura diamantina a baja temperatura. No hay enlaces covalentes rotos

La figura 1-5 corresponde a la celda unitaria de la red cristalina del semiconductor y está compuesta por 1 átomo que corresponde a los 8 de los vértices compartidos entre 8 celdas; 3 a los átomos de las 6 caras compartidos entre dos celdas y 4 átomos internos que le son propios, luego una celda de semiconductor contendrá $1+3+4=8$ átomos.

La figura 1-5 es la representación espacial real de la ubicación de los átomos y sus correspondientes ligaduras con otros átomos que componen el retículo; pero es muy difícil de dibujar y de interpretar para poder analizar un conjunto grande de átomos y estudiar cualitativamente las características del cristal; por ello, vamos a construir una imagen plana de la estructura cristalina del semiconductor

En conclusión *“una molécula de material semiconductor está compuesta por una cantidad infinita de átomos”*. Como veremos más adelante, el estudio de las propiedades de los semiconductores como así de la conducción de corriente en ellos, se hará siempre en el interior del cristal; las superficies del mismo generan perturbaciones que se denominan justamente *“efectos superficiales”*.

1.3.2- El cristal semiconductor en equilibrio térmico.

1.3.2.1- Conducción de electricidad por electrones libres y ligados.

De las varias formas de energía a que puede estar sometido un cristal, la más importante es la térmica, la cual no puede dejar nunca de estar presente, desde el momento que nos movemos siempre en un ambiente térmico en tanto que la temperatura sea mayor de 0°K , temperatura que es denominada de cero absoluto³; es así que podremos agregar o quitar cualquier otra forma de energía pero nunca podremos prescindir de la térmica. *Si la única energía que se halla aplicada a nuestro sistema es la térmica, diremos que nuestro cristal está en “equilibrio térmico” y estará fuera de dicho equilibrio si además de la temperatura se agrega otra forma cualquiera de energía.*

Cuando sumergimos al cristal en un ambiente térmico y dicho ambiente entrega energía los que absorben esa energía son los átomos que componen el cristal y por carácter transitivo, sus electrones. Si bien los átomos toman energía, como están fijos en la estructura cristalina no pueden moverse, por lo cual no pueden modificar su energía potencial y lo único que pueden hacer es manifestar una mayor energía cinética por medio de una vibración en torno de su posición de equilibrio, como si estuvieran ligados al resto de la estructura atómica por medio de resortes. Los electrones de valencia, en cambio, al recibir energía, pueden pasar a ocupar niveles de energía mas altos, que estaban vacíos a 0°K .

Cabe destacar que si bien el átomo de semiconductor se estabiliza por el agregado de otros cuatro electrones provenientes de otros tantos átomos; esta estabilidad es ficticia dado que cada átomo cree tener completo su octeto sin tenerlo en realidad; ese octeto así formado no tiene la estabilidad de los “gases nobles” y sus electrones pueden removerse con relativa facilidad.

En la figura 1-7 se muestra el proceso de rotura de una ligadura covalente, en donde puede verse que el electrón que la ocupaba se libera del átomo; este electrón liberado por la energía térmica que adquirió, se transforma en *“electrón libre”* y se ubica en un nivel de mayor energía, que tiene a su disposición una cantidad enormemente grande de estados vacíos.

Todos estos estados, que como veremos más adelante constituyen una banda, le dan posibilidad a ese electrón libre de moverse con absoluta comodidad, cuando se halle sometido a alguna fuerza que lo traslade, dando lugar a una corriente eléctrica; si no hay una fuerza

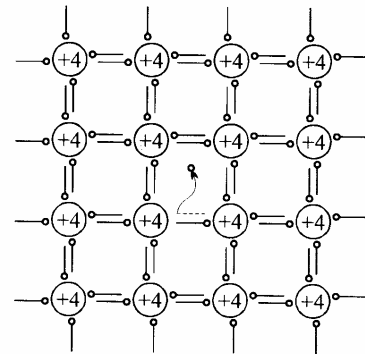


Figura 1-7 Estructura diamantina a mayor temperatura, se muestra el proceso de rotura de una ligadura covalente y la formación de un par electrón-laguna.

³ $^{\circ}\text{K}$ quiere decir grado Kelvin y es la unidad con que se mide la temperatura absoluta. El cero de dicha temperatura corresponde aproximadamente a -273°C y éste es el cero absoluto que es el origen de la energía térmica y a esta temperatura, desde el punto de vista clásico, todas las partículas se hallan en reposo.

que lo obligue a moverse en una determinada dirección, se moverá debido a la energía cinética que posee, en forma aleatoria en todas direcciones en un movimiento de agitación térmica similar al de los gases, consecuentemente no podrá sostener ninguna corriente.

Hasta aquí el fenómeno es similar al que le sucede a los **conductores**, con la diferencia de que éstos no se unen por medio de ligaduras covalentes. Los conductores caracterizados por metales tales como el cobre, la plata y el oro, pertenecen al grupo I de la tabla de Mendeleiev; tienen un solo electrón en su última órbita y éste está entonces entre una gran cantidad de estados permitidos vacíos de su propia órbita y de las que están más arriba. ***En estas condiciones el electrón puede moverse sin necesidad de ganar energía y es por eso que aún a 0°K está en condiciones de conducir corriente.***

La cantidad de átomos que caben en 1cm^3 de cristal es variable, puesto que depende del tamaño de la celda unitaria de la red cristalina que es función, como ya sabemos, del tamaño del átomo; no obstante el orden de magnitud es siempre el mismo y podremos decir que la cantidad de átomos de cualquier material es de 10^{23} por cm^3 de cristal; eso hace que en el metal tengamos a cualquier temperatura 10^{23} electrones en condición de moverse y así podremos sostener una corriente importante en cuanto apliquemos alguna fuerza externa que los movilice. En el semiconductor la cantidad de electrones libres depende de la temperatura; a 0°K no habrá ninguno y a temperaturas altas podrá haber cierta cantidad, pero siempre en menor número que en un metal.

Hay un comportamiento especial que aparece en el cristal de semiconductor y que no se ve en los metales ni en ningún otro material, que es debido a la forma en que se liga cada átomo con otros por medio de ligaduras covalentes, que forman cadenas que van relacionando al átomo en cuestión, no sólo con sus 4 vecinos, sino que, a través de éstos y por carácter transitivo, con todos los átomos que componen el cristal. Esa gran cadena hace que los electrones ligados puedan moverse entre ligaduras en cuanto alguna se haya roto, es decir, el fenómeno que aparece al romperse una ligadura produce simultáneamente dos efectos; uno es la formación de un electrón libre, que puede desplazarse con libertad en niveles más altos y vacíos llamados de **conducción** y otro, que surge como consecuencia de que, al dejar en el nivel de **valencia** un estado vacío, se brinda la posibilidad a otro electrón ligado, de moverse entre ligaduras para ocuparlo. En realidad no es fácil imaginar la forma en que un electrón ligado se mueve entre ligaduras y lo mejor es simplemente ***no imaginarlo, puesto que estaríamos aplicando un razonamiento clásico y el proceso es netamente cuántico.***

1.4- Diagramas atómicos de energía.

Según el modelo atómico de Bohr desarrollado para el átomo de hidrógeno, los electrones tienen dentro de dicho átomo, energía cinética, potencial y total, las que se hallan representadas por las siguientes expresiones:

$$E_p = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-1) ; \quad E_k = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1-2) ; \quad E = -\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1-3)$$

La energía potencial es función de la posición del electrón respecto del núcleo, y la cinética de la velocidad con la que gira alrededor de éste, la total será la suma de ambas. La teoría de Bohr incorporó por primera vez el concepto de cuantificación, por intermedio del número cuántico principal n de valor, entero y positivo, el cual agregado a las expresiones (1-1), (1-2) y (1-3), cuando las resolvemos dando diferentes valores a n , obtenemos solamente algunos valores de energía, uno para cada valor de n , estos valores los denominamos **niveles permitidos**,

siendo obviamente el resto, *niveles de energía prohibidos*. Esos niveles de energía permitidos pueden ser ocupados por electrones, los que adoptan la energía que le determina ese nivel. Entre dos niveles permitidos habrá una gran cantidad de niveles prohibidos en los cuales no puede alojarse un electrón, pero si este se encuentra en un determinado nivel y gana la suficiente energía como para pasar a ocupar otro nivel permitido, lo hará y ahora ese electrón tiene la energía que le marca el nuevo nivel. Es decir, el modelo atómico habla de niveles permitidos con determinada energía y esos niveles permitidos pueden estar ocupados o no.

Dentro de un cristal formado por una gran cantidad de átomos, tendremos que hablar de estados energéticos permitidos y estados energéticos prohibidos. La energía de un estado la caracteriza un juego de cuatro números cuánticos n , l , m y s y según el principio de exclusión de Pauli, mencionado con anterioridad, en el sistema cuántico no existirán dos estados permitidos que tengan los mismos cuatro números cuánticos. Vemos aquí que si bien hablamos de energía de electrones dentro del átomo o dentro del cristal, los mismos tienen la energía de los estados en los cuales están momentáneamente alojados. Si un electrón está en un estado cuántico y gana energía, abandona dicho estado y pasa a ocupar otro vacío de mayor energía, el nuevo estado se ocupa mientras que el anterior sigue existiendo, ahora vacío.

Las expresiones (1-1); (1-2) y (1-3) fueron la base del modelo atómico del átomo de hidrógeno desarrollado por Bohr, pero incorporando a ellas los 4 números cuánticos y las restricciones cuánticas del principio de exclusión de Pauli, pueden ser utilizados para cualquier átomo; por consiguiente vamos a tratar de analizar las relaciones energéticas que guarda cada electrón con su núcleo por medio de los diagramas de energía atómicos que surgen de representar las expresiones mencionadas. En principio, según podemos ver, las tres expresiones tienen idéntica forma y son inversamente proporcionales al radio " r " que separa al núcleo del estado en cuestión; pero ese radio determina una esfera sobre la cual puede estar ese estado en cualquier lugar; la simetría de la función es pues radial.

Si representamos gráficamente la energía potencial en función del radio dada por la expresión (1-1) vemos que la misma será una hipérbola equilátera y también será otra hipérbola equilátera la energía total correspondiente a la expresión (1-3); ambas tienen la misma forma y de acuerdo con la relación que existe entre sus coeficientes, se verificará que: $|E_p| = 2|E|$. La representación de ambas energías se muestra en la figura 1-8; la energía potencial en línea llena y la total en línea de trazos.

Observemos la figura 1-8 y analicemos un cierto nivel energético correspondiente a una órbita de radio r_l . En la intersección de r_l con la curva de energía total, tendremos la energía

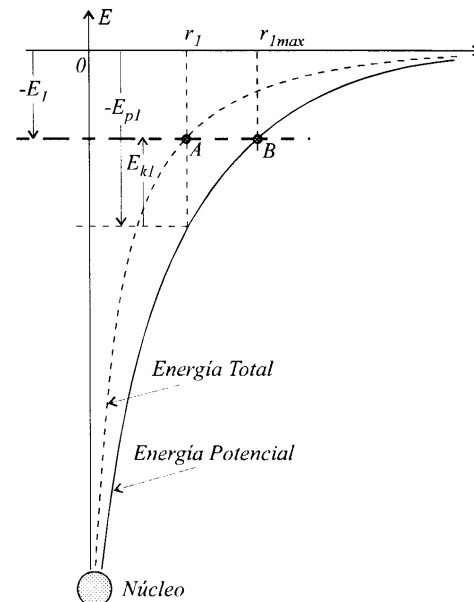


Figura 1-8 Energías cinética, potencial y total para los estados permitidos de un átomo. Los radios se miden a partir del núcleo y el cero de energía corresponde a radii infinito (ecuaciones 1-1, 1-2 y 1-3)

total del estado en consideración, que llamaremos $E = -E_I$, su energía potencial corresponderá a la intersección de ese mismo radio con la curva de energía potencial y será $E_p = -E_{pI}$. La diferencia entre la total y la potencial nos da la cinética E_{kI} indicada en el mismo gráfico. Nótese que la misma es positiva. Mientras el electrón se mantenga girando en su órbita de radio r_I , las energías potencial, cinética y total se mantendrán constantes.

Sin abandonar en su totalidad este sistema planetario clásico, vamos a suponer que el electrón no está ligado al átomo, de manera que no se ve obligado a describir una órbita determinada de radio fijo; lo que desde el punto de vista cuántico es cierto, y que aumenta el radio de la órbita sin modificar la energía total $-E_I$, para ello nos desplazaremos en forma horizontal sobre el eje de energía total constante, desde el punto A de la figura 1-8 hacia la derecha, con lo que disminuye la energía cinética y aumenta la potencial. Podremos llegar como máximo hasta el punto B, en donde la energía potencial es igual a la total y la cinética es nula. Vamos a llamar al radio de la órbita en este punto $r = r_{max}$ que es el máximo alejamiento permitido, puesto que valores mayores de ese radio no serían permitidos pues corresponderían a energía cinética negativa.

“Vemos entonces que el diagrama de energía potencial constituye una barrera que el electrón no puede superar sin modificar su energía total”.

Según dijimos la representación de las energías en función del radio r tiene simetría radial; tendremos que pensar en esferas en las cuales la energía aumenta a medida que nos alejamos del núcleo y esto requiere tres dimensiones para dibujarlo, no sería esto tan complicado si quisiéramos referirnos a un solo átomo, pero si queremos hacer una representación espacial para hallar los diagramas de energía para un cristal debidos a la acción conjunta de varios átomos, la representación sería del todo imposible; por ello vamos a imaginar, siempre con simetría radial, un esquema en dos dimensiones en donde la hipérbola de energía potencial gira alrededor del eje de energías determinando un hiperboloide de revolución. La representación de lo dicho se puede ver en la figura 1-9.

Ese hiperboloide de revolución, corresponde a la representación de la energía potencial y en su interior se mueven los electrones sin poder salir de él; por tal razón lo denominaremos ***“pozo de potencial”*** y de acuerdo con esto, si en $n=1$ caben solamente dos estados cuánticos, esos estados estarán en algún lugar del círculo de $n=1$; para $n=2$ caben 8 estados que estarán dentro del círculo de $n=2$; lo mismo podemos decir para los estados de los niveles $n=3$; $n=4$; etc.

1.4.1- Diagramas de energía para un cristal.

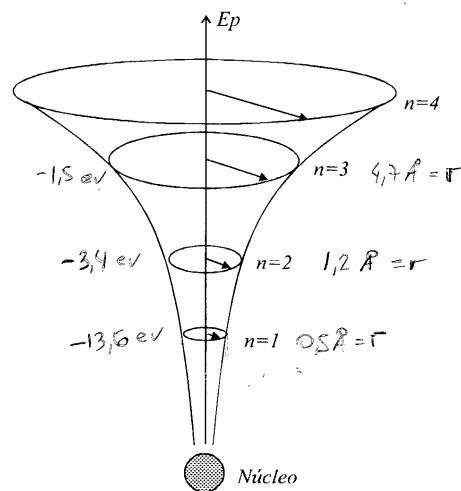


Figura 1-9 Pozo de energía potencial dentro del cual pueden moverse los electrones de un cierto nivel energético sin modificar su energía total.

En la figura 1-7, vimos que a medida que el electrón gana energía tiene posibilidades de alejarse más del núcleo hasta que el radio se hace infinito; es decir, el electrón dejó de pertenecer a ese átomo y decimos que el mismo se ha ionizado. Ese concepto de ionización corresponde a átomos aislados y se produce cuando estamos en estado gaseoso; en el cristal el problema es algo distinto.

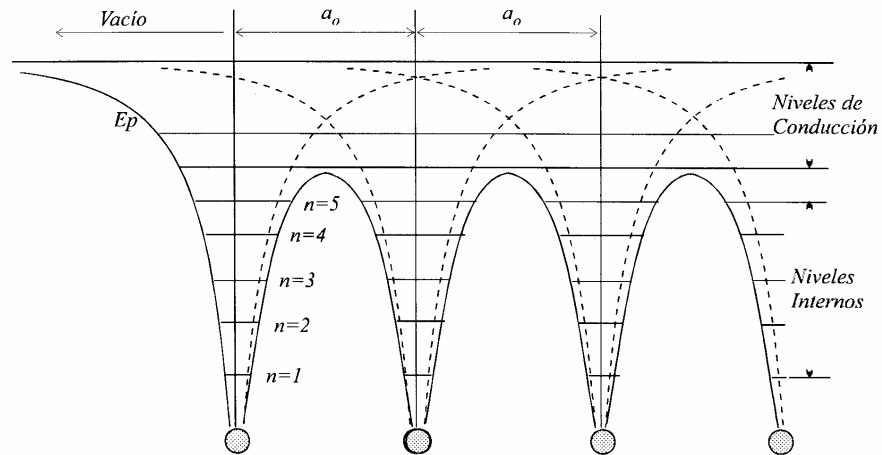


Figura 1-10 Representación plana de los pozos de energía potencial de varios átomos que componen el cristal. Obsérvese como los diagramas individuales se confunden, dando lugar a la desaparición de los pozos para determinados valores de energía.

Supongamos un cristal en el cual la separación entre átomos la llamamos a_0 y ubiquemos el diagrama de energía potencial para cada uno de ellos; indudablemente los estados de un átomo determinado se verán sometidos, no solamente a la acción del núcleo del átomo al cual pertenecen, sino también al de los átomos que lo rodean; lo dicho lo representamos en dos dimensiones en la figura 1-10, en donde cada núcleo está separado una distancia a_0 de los otros y tiene indicado en línea de trazos el pozo propio de potencial dentro del cual se hallan obligados a permanecer los electrones pertenecientes a dicho átomo; no obstante vemos, en línea llena, como se modifica el diagrama de potencial por la acción de un átomo vecino produciendo un ensanchamiento del pozo en sí; eso no es importante puesto que solamente permite a un electrón que está en un nivel interno, alejarse un poco más del núcleo; pero la modificación sustancial se da en el hecho de que para un valor determinado de " n " los diagramas de energía se confunden y el pozo desaparece, lo que permite que ciertos niveles que antes estaban dentro del pozo propio de un átomo determinado, sean ahora comunes a todos.

Observando la figura 1-10, vemos que solamente en la zona indicada como *vacío* el diagrama de energía potencial llega hasta un valor nulo de energía para $r = \infty$, ese valor infinito del radio implica que el electrón allí escapó del cristal y la energía que debe ganar para pasar de $-E_I$ hasta 0, se denomina energía de extracción. En el interior del cristal debido a la suma de los diagramas de energía individuales, los pozos de potencial se confunden uno con otro y un electrón encerrado dentro de uno de ellos no abandonará el cristal, pero podrá desplazarse

libremente dentro de él con sólo ganar la energía que le permita llegar a ocupar niveles que estén por encima de los valores máximos de los diagramas de energía internos del cristal.

Para entender esto, supongamos que la figura 1-11 corresponde al diagrama de energías de un cristal de silicio, este tiene, según sabemos, la siguiente estructura electrónica:

$$1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^2 3p^2$$

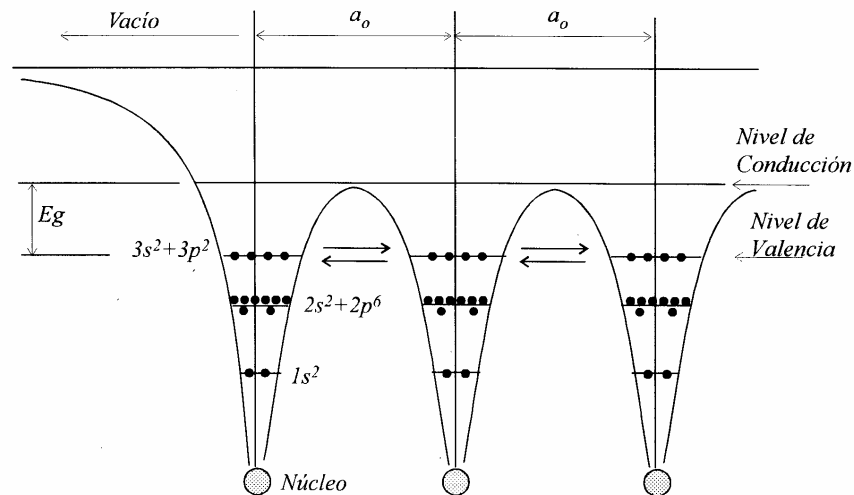


Figura 1-11 El nivel de valencia está completo y los electrones ligados no pueden desplazarse entre ligaduras.

En la figura 1-11 representamos los niveles energéticos del silicio, el de menor energía, es decir $n=1$, tiene dos electrones y es el $1s^2$, subiendo encontramos el de $n=2$ con ocho electrones $2s^2 2p^6$ y por último el tercer nivel con $n=3$, que es el de valencia, que tiene cuatro electrones $3s^2 3p^2$. El átomo con cuatro electrones no es estable, pero tiende a completar su octeto en forma ficticia con 4 átomos vecinos compartiendo con cada uno de ellos un electrón; las ligaduras las representamos por medio de flechas que unen a dos átomos en uno y otro sentido. Si cualquiera de los 8 electrones del último nivel gana la energía E_g , no escapa del cristal pero si escapa del pozo de potencial del átomo al cual pertenecía y pasa a ocupar estados de niveles vacíos comunes a todos los átomos, que le permiten moverse libremente dentro del cristal; se ha transformado en un *electrón libre*.

En la figura 1-12 vemos como al pasar un electrón ligado, llamado así porque está dentro de una ligadura, a un nivel cualquiera de todos los vacíos que están por encima de las cumbres de las barreras de potencial, rompe una ligadura y deja vacante un estado permitido que correspondía a uno de los electrones de valencia del átomo de semiconductor en cuestión; ese estado puede ser llenado si hay otro electrón, que vaya a ocupar ese lugar y los únicos que lo podrían hacer son los otros electrones ligados, cuya energía térmica no les alcanza para superar la diferencia de energía E_g que los separa de los niveles de conducción; dichos electrones pueden pasar, por efecto túnel, a ocupar el lugar que dejaron vacantes los electrones que pasaron

a ocupar estados permitidos de los niveles de conducción, dejando a su vez vacío el lugar que ocupaba hasta ese momento en el nivel de valencia.

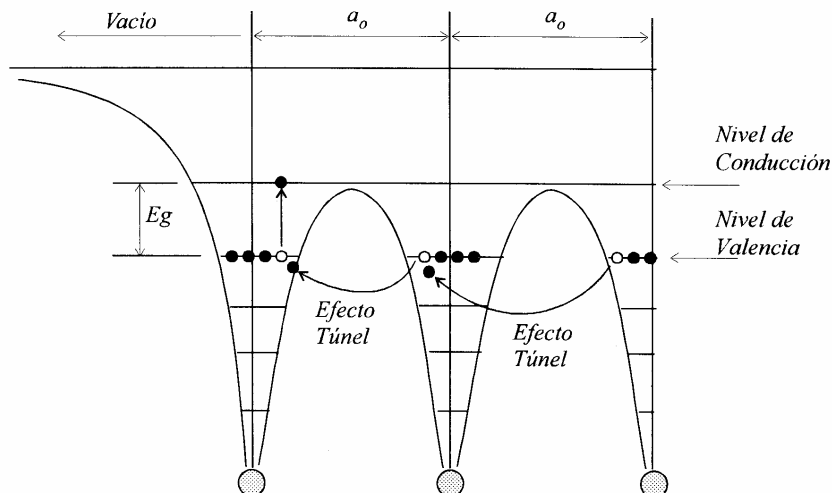


Figura 1-12 Un electrón ligado ganó energía y pasó del nivel de valencia al de conducción. Eso permite el desplazamiento por efecto túnel de un electrón ligado sin variar su energía.

1.5- Electrones y lagunas.

Lo visto en los dos puntos anteriores, representan dos enfoques distintos de un mismo proceso; en definitiva un átomo pierde un electrón que sigue estando dentro del cristal pero que ya no es propiedad absoluta del átomo del que formaba parte hasta ese momento, sino que es compartido por todo el conjunto de átomos que componen el cristal. Decimos que el átomo se ha ionizado pues la falta de un electrón produce, desde el punto de vista microscópico, una falta de neutralidad eléctrica, desde el momento que en forma localizada, encontramos un átomo fijo con carga positiva. Desde el punto de vista macroscópico, el cristal sigue siendo neutro, dado que el electrón sigue dentro de él.

Junto con el átomo que estamos considerando se han ionizado muchos más, y todos los electrones que han quedado libre están en condiciones de moverse con mucha libertad dentro de los niveles de energía que hemos llamado de “**conducción**” en razón de que esos electrones en dichos niveles encuentran una enorme cantidad de estados permitidos vacíos.

Al movimiento de los electrones **libres**, se le suma la posibilidad de movimiento de otros electrones que permanecen aún en sus ligaduras y que por tal razón llamamos “**ligados**”, estos electrones, por tener a su disposición una cantidad de estados vacíos en los niveles de energía que fueran dejados por otras tantas ligaduras rotas, pueden moverse por efecto túnel dentro de ese mismo nivel sin ganar ni perder energía; a dicho nivel lo llamaremos de **valencia**. El movimiento de los electrones ligados entre ligaduras, como así el de los electrones libres en el nivel de conducción, será totalmente aleatorio tal como sucede con las moléculas de un gas, siempre y cuando no haya ninguna fuerza aplicada, en caso de que se aplique una fuerza externa, el movimiento tendrá entonces una dirección y sentido determinado. La fuerza externa puede

ser, por ejemplo un campo eléctrico, el que producirá la circulación de dos corrientes eléctricas, una sostenida por los electrones libres que se mueven en los niveles de conducción y otra que será sostenida por electrones ligados, que se desplazarán entre ligaduras. Ambas corrientes, la producida por electrones libres y la producida por electrones ligados, son independientes una de otra, pero tendrán el mismo orden de magnitud⁴ en virtud de que las cargas que las sostienen están en igual número, desde el momento que cada electrón libre que se crea rompe una ligadura y da lugar, por consiguiente, al movimiento de un electrón ligado.

Esta segunda corriente eléctrica es absolutamente propia de los cristales semiconductores y existirá solamente en el seno del material, no podrá tener existencia fuera de él dado que todo electrón que salga de la pastilla semiconductorá habrá dejado de ser electrón ligado; el circuito externo asociado al semiconductor, que es el que lo relaciona con otros elementos de circuito, está siempre formado por conductores y ellos pueden sólo sostener corrientes de electrones libres. *“Este último concepto, es el que verdaderamente diferencia al semiconductor, de cualquier otro tipo de cristal”.*

No existe ninguna diferencia entre un electrón libre y uno ligado, excepto en el valor de la energía que posee; un electrón ligado gana energía y se transforma en electrón libre y por el contrario, si un electrón libre pierde energía cae en una ligadura y pasa a ser nuevamente un electrón ligado; nótese que la ligadura se rompe al ionizarse el átomo y se forma un electrón libre y se reconstruye cuando el electrón cae nuevamente en su ligadura; el átomo queda nuevamente neutro.

Es fundamental entender que solamente aparece la posibilidad de movimiento⁵ de un electrón ligado cuando se rompe una ligadura o sea cuando se crea un electrón libre.

Los electrones en el vacío, o sea fuera del cristal, se comportan como partículas clásicas de masa constante igual a $9,11 \times 10^{-31}$ Kg y se dice que su comportamiento es *corpúscular*. Dentro del cristal, en cambio, tanto los electrones libres como los ligados, por estar dentro de un medio cuántico, se comportan como partículas cuánticas y en este caso se rige por leyes cuánticas, siendo su comportamiento *ondulatorio*.

Dentro del cristal, por consiguiente, no es un corpúsculo, aunque, en rigor de verdad, tampoco es siempre una onda sino una conjunción de ambos, y en determinadas circunstancias predomina más uno que otro; por ejemplo un electrón libre, si bien es cuántico, si se acepta la expresión, es menos cuántico que un electrón ligado; dado que aún como corpúsculo no tendría dificultades para trasladarse dentro del cristal, puesto que el nivel en el que debe moverse está por encima de los picos de las barreras de potencial; el electrón ligado, en cambio, no podría ni moverse de su átomo si no atravesara el espacio interatómico por efecto túnel y para ello requiere comportarse como onda.

Para entender adecuadamente los movimientos de electrones libres y ligados, es esencial utilizar la mecánica cuántica, pero se dan ciertas circunstancias que permiten interpretar correctamente el movimiento fundamentalmente cuántico de electrones libres y ligados por medio de un modelo clásico. En este modelo se puede estudiar el comportamiento cuántico de

⁴ Si bien es cierto que la cantidad de carga es la misma, puesto que los electrones libres y los ligados en condición de moverse entre ligaduras están en igual número, la corriente no solamente es función de la cantidad de carga sino de la velocidad con que dichas cargas se mueven, veremos al hablar de *“movilidad”* que hay una diferencia entre la velocidad con que se mueven ambos tipos de portadores cuando se ven sometidos a la acción de la misma fuerza.

⁵ Estamos refiriéndonos en este caso, al movimiento de electrones ligados que den lugar a la circulación de corrientes, es decir, la existencia de un desplazamiento neto de dicho electrón; los electrones ligados se mueven constantemente por efecto túnel, pero ese movimiento no genera corriente porque la componente de velocidad resultante sobre cualquier eje es siempre cero.

los electrones libres, si representamos a los mismos por una partícula clásica de carga “ $-q$ ” igual a la del electrón en el vacío⁶ y con una masa efectiva “ m_n^* ”. El subíndice “ n ” se debe a que la partícula es negativa. De forma similar, podremos estudiar el comportamiento cuántico de los electrones ligados, si representamos a los mismos por una partícula clásica de carga “ $+q$ ” y masa efectiva “ m_p^* ”. El subíndice “ p ” es debido a que la partícula es positiva.

A la partícula clásica que permite representar adecuadamente el comportamiento cuántico del electrón libre lo llamaremos “*electrón*” y a la que representa al electrón ligado “*laguna*”⁷.

En cuanto comencemos a utilizar este modelo, solamente diremos que en nuestro cristal hay “*electrones*” y “*lagunas*” y dejaremos de hablar de electrones libres y ligados aunque sepamos que son ellos los efectivamente actuantes. Tanto los “*electrones*”, como las “*lagunas*” desde el punto de vista del modelo clásico que utilizaremos, no existen fuera del cristal sino únicamente dentro de él.

1.5.1- Masa efectiva.

El modelo clásico que permite sustituir por *electrones* y *lagunas* a los electrones libres y ligados; engloba el efecto de toda la estructura cristalina, que incluye las fuerzas periódicas del cristal sobre el portador que se mueve dentro de su seno; es decir, en el concepto de “*masa efectiva*” o “*eficaz*” se incluyen las principales características cuánticas de los movimientos electrónicos en el cristal, y se representa por un símbolo “ m_n^* ” para electrones o “ m_p^* ” para lagunas.

Esa masa efectiva tendrá en cuenta el efecto que la red cristalina produce sobre los portadores que se desplazan dentro del cristal, cuando dicho cristal sea “*puro*”, “*perfecto*” y esté a una temperatura de “ 0°K ”. En efecto, el cristal debe ser ideal, cualquier situación que lo desvíe de esa condición modificará el valor de la masa efectiva. Se dice que un cristal es *puro* cuando está formado únicamente por átomos del semiconductor y es *perfecto* cuando cada átomo ocupa el lugar que le corresponde en el retículo cristalino, no hace falta explicar cuando decimos que está a 0°K .

La masa efectiva, varía según el eje cristalográfico en que se mueve y en rigor de verdad tendríamos que pensar en un valor variable de dicha masa; pero, siendo que en el semiconductor habrá siempre una dirección que corresponderá a la circulación de corriente; bastará con considerar el valor de la mencionada masa para esa dirección; es decir para ese eje, en cuyo caso la masa efectiva tendrá un único valor constante.

El valor de la masa efectiva de la laguna para los semiconductores que estamos tratando, es menor que la del electrón; ya veremos al hablar de semiconductores compuestos que esto, en general, no sucede. Para indicar su valor, lo haremos con referencia al de la masa del electrón en reposo en el vacío $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$, por tal razón podremos decir que :

$$m^* = \left(\frac{m^*}{m} \right) m$$

siendo el paréntesis un coeficiente que expresa la relación entre la masa efectiva del portador y la del electrón en el vacío. Los valores de dicha relación son:

para el silicio	$m_n^* = 1,1 m$	;	$m_p^* = 0,59 m$
para el germanio	$m_n^* = 0,55 m$	;	$m_p^* = 0,37 m$

⁶ La carga del electrón en el vacío es $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$.

⁷ A la laguna, en Inglés se la llama *Hole* y en España y en algunos países de América Latina, *Hueco*.

La ecuación del movimiento de un electrón dentro de un cristal ideal cuando se halla sometido a fuerzas externas, está dada por la siguiente expresión correspondiente a una de las leyes de Newton:

$$f_n = m_n^* \frac{dv_n}{dt} \quad (1-4)$$

y la de la laguna:

$$f_p = m_p^* \frac{dv_p}{dt} \quad (1-5)$$

Resumiendo:

a) En los semiconductores, la conducción eléctrica puede tener lugar a través de dos modos cuánticos distintos e independientes de movimiento de electrones con distinta energía; los libres y los ligados y ambos pueden estudiarse de manera clásica por medio de una partícula llamada "electrón" de carga $-q$ y masa efectiva m_n^ y una partícula llamada "laguna" de carga $+q$ y masa efectiva m_p^* .*

b) En el semiconductor puro, el proceso de liberar un electrón ligado produce simultáneamente un "electrón" y una "laguna". Así, cada vez que se rompe una ligadura se producen dos portadores de corriente que llamaremos "par electrón-laguna". El material en estas condiciones se denomina "intrínseco".

c) La "masa efectiva", tiene en cuenta todas las perturbaciones que genera la red cristalina sobre los portadores que se desplazan dentro del cristal, cuando éste es "puro", "perfecto" y está a "0°K".

1.6- Bandas de energía.

Hasta ahora hemos hablado de niveles de energía dentro del cristal como si fueran átomos aislados sin tener en cuenta al "*principio de Exclusión de Pauli*" según el cual un sistema cuántico, no podrá tener dos estados con los mismos cuatro números cuánticos.

Mientras los átomos estén entre sí lo suficientemente separados como para que los mismos estados de unos y otros no interaccionen, cada átomo constituirá un sistema cuántico diferente, pero en cuanto la interacción se produzca, todo el conjunto tenderá a formar un único sistema cuántico y en este caso los estados idénticos de cada átomo, que como tales tenían los mismos números cuánticos, deberán modificarse, de manera que cada estado tenga un juego distinto de números cuánticos.

Un conjunto de cuatro números cuánticos determina la energía del estado que posee dichos números cuánticos; por lo tanto si el sistema está formado por " N " átomos, cada juego de 4 números cuánticos deberá multiplicarse por " N " y por consiguiente cada nivel de energía del átomo independiente se descompondrá en " N " niveles diferentes.

Supongamos un nivel, en un átomo aislado, caracterizado por un valor de " $n=2$ "; en los " N " átomos sin interaccionar, o sea cuando estaban lo suficientemente separados como para formar un gas, la sumatoria de las energías de ese nivel en todos los átomos debía ser " N " veces la de un solo átomo. Por el principio de conservación de la energía, cuando los " N " átomos formen un cristal, o sea se interaccionen fuertemente entre sí, la energía suma de los " N " niveles en que se habrán transformado los primitivos niveles de " $n=2$ " deberá ser la misma; luego como no pueden ser todas iguales, la mitad tendrá valores de energía menores que la del nivel original y la otra mitad tendrá valores de energía superiores a dicho valor.

Si suponemos que estamos hablando de un cristal de 1 cm^3 de volumen; hay en él unos 10^{23} átomos, luego cada nivel se "desdobló" en otros tantos niveles distintos, constituyendo una

banda discreta. El término “discreto” se refiere al hecho de que tenemos niveles distintos, separados entre sí por una cantidad de energía distinta de cero; no obstante es tan alta la cantidad de niveles que coexisten dentro de una banda, que podremos decir que la separación entre niveles es muy pequeña, tanto que podremos considerar una banda de energía prácticamente continua. En estas condiciones un electrón que ocupa un estado correspondiente a un nivel dentro de la banda, podrá ocupar cualquier otro, ganando o perdiendo ínfimas cantidades de energía.

En la figura 1-13(a), se pueden ver cuatro niveles de energía numerados de 1 a 4 para un átomo aislado, y en (b) a los mismos cuatro niveles después que los átomos se han asociado para formar un cristal. Los niveles que interaccionan son siempre los mas externos y eso es lo que se quiso mostrar en la figura 1-13. Como los niveles 1 y 2, no interaccionan, siguen siendo los mismos para todos los átomos que forman el cristal; los niveles 3 y 4 en cambio, se han transformado en banda debido a que los estados que componen dichos niveles interaccionan entre sí.

Una de las cosas que debe tenerse en consideración es que, si el nivel de energía del átomo individual, de acuerdo con nuestro concepto cuasi-clásico, es, por ejemplo, un nivel “p” que como tal posee 6 estados permitidos; si suponemos que como átomo aislado tiene ocupados 2 de ellos, cuando se transforme en banda seguirá teniendo 2 estados ocupados de cada 6 permitidos, es decir es una banda semillena que tiene la tercera parte ocupada y dos terceras partes vacías. Si la banda surgiera del desdoblamiento de un nivel lleno, la banda sería una “banda llena”, o si por el contrario correspondiera a un nivel que en el átomo aislado estuviera vacío, la banda estaría también “vacía”.

En la figura 1-14, se ha modificado el diagrama de energías para el silicio introduciendo el concepto de bandas de energía que estamos elaborando, en ella vemos que los niveles 1 y 2 quedan idénticos mientras que el nivel 3 se ha convertido en banda. Eso es cierto pese a que dicho nivel está confinado al pozo de energía potencial, debido a que por efecto túnel los electrones ligados pueden moverse entre ligaduras como si dichas barreras no existieran; por consiguiente el nivel en donde se hallan los electrones ligados, que son los electrones de valencia, se habrá transformado también en banda que llamaremos “banda de valencia”.

En la mencionada figura 1-14 hemos dibujado un círculo dentro de la banda de valencia dentro del cual figura una fracción $4/4$, eso significa que por cada 4 estados permitidos hay 4 electrones que lo ocupan, lo que quiere decir que esa banda está totalmente llena y no cabe por consiguiente ningún otro electrón. Eso es cierto, puesto que si observamos las ligaduras covalentes de la figura 1-6, vemos que las mismas al relacionar electrones de distintos átomos, satisfacen las necesidades de estabilidad del conjunto; los electrones son estructurales y no se requiere de ningún otro electrón. Lo dicho no es válido para los átomos perimetrales en los cuales no se hallan completas las 4 ligaduras necesarias.

Como en el átomo individual el último nivel tiene la estructura atómica “ $ns^2 - np^2$ ”, el nivel “s” cuenta con 2 estados permitidos y el “p” con 6; entre ambos suman 8 estados, de los cuales se utilizaron 4 para formar las ligaduras y constituir la banda de valencia; los otros 4

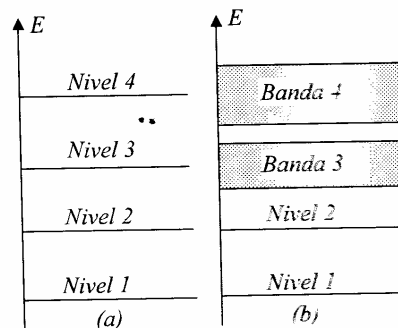


Figura 1-13 En (a) se muestran cuatro niveles de energía de un átomo aislado y en (b) a los mismos niveles cuando los átomos se asocian para formar un cristal

quedaron sin ocupar y pasan por consiguiente, a formar una banda vacía que corresponde al desdoblamiento del nivel de conducción y que llamaremos "**banda de conducción**"; dicha banda la hemos identificado en la figura 1-14 por medio de una fracción " $0/4$ " que quiere decir que está vacía de electrones pero que tiene cuatro estados permitidos por cada átomo que compone el cristal.

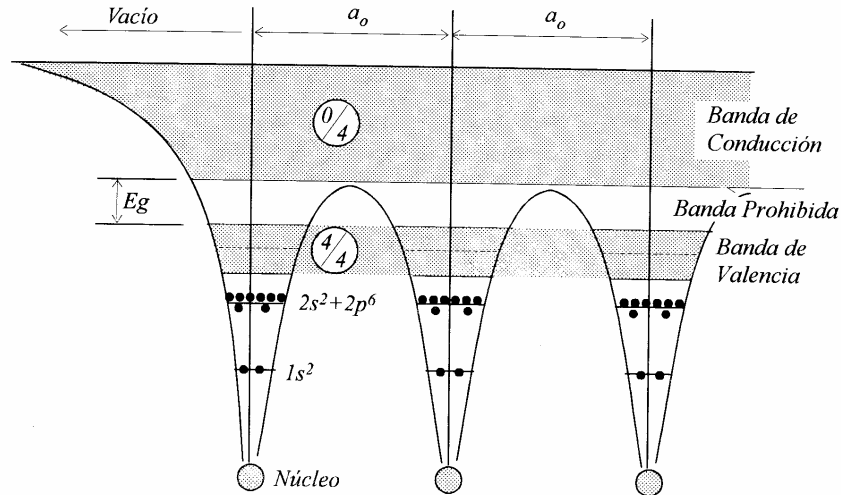


Figura 1-14 Diagrama de energía de la figura 1-11 modificado por la incorporación del concepto de bandas de energía como desdoblamiento de niveles que interaccionan entre si

La banda de valencia surge como desdoblamiento de un solo nivel del átomo aislado; por tal razón es normalmente estrecha, la banda de conducción en cambio, es consecuencia del desdoblamiento del primer nivel de energía ubicado inmediatamente encima del diagrama de energía y que fuera llamado nivel de conducción en la figura 1-11; pero cuando este nivel se desdobla, se solapa con las bandas que surgen del desdoblamiento de todos los niveles con energía superiores al que estamos considerando y que están vacíos a su vez, luego, la banda de conducción será bastante más ancha que la de valencia. La energía menor de una banda se denomina energía del "**fondo de la banda**" y la mayor, se llama energía de la "**tapa de la banda**".

1.6.1- Diagramas simplificados de bandas de energía.

Es costumbre representar a los diagramas de bandas de energía en forma simplificada considerando solamente las bandas de valencia y de conducción, debido a que los niveles interiores no tienen ninguna participación en los procesos conductivos. Lo dicho se muestra en la figura 1-15 y en ella el eje vertical es el único que tiene significado, puesto que mide las energías de los electrones; el eje de abscisas no tiene, por ahora, ningún significado especial ni indica posición de un determinado estado dentro del cristal.

Además, tampoco es necesario indicar los niveles de energía de la tapa y del fondo de ambas bandas, puesto que lo importante son las energías relativas entre ellas; por tal razón

solamente indicaremos la energía del fondo de la banda de conducción y de la tapa de la banda de valencia. A dichos niveles los llamaremos E_c y E_v respectivamente y la diferencia entre ellos es la energía de ionización E_g ; luego:

$$E_g = E_c - E_v$$

Entre estas dos energías hay una banda que llamamos “prohibida” puesto que en ella no hay ningún estado permitido del semiconductor; los electrones solamente pueden estar como “electrones ligados” en la banda de valencia o como “electrones libres” en la banda de conducción.

A una temperatura de 0°K, todos los electrones están ocupando su ligadura, de manera que la banda de valencia estará totalmente ocupada y la de conducción totalmente vacía.

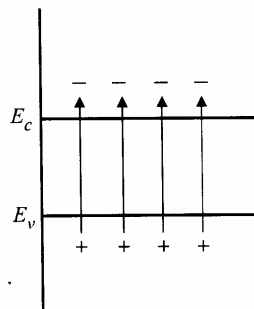


Figura 1.16 Electrones de la banda de valencia ganan energía y pasan a la de conducción formando pares electrón-laguna

laguna”.

En el semiconductor “puro”, los electrones y lagunas están siempre en igual número.

1.7- Tipos de semiconductores.

1.7.1 Semiconductores intrínsecos.

Hasta ahora hemos hablado de semiconductores puros, en los cuales la formación de electrones y de lagunas dependía de la ionización de átomos de semiconductor y por lo tanto se realizaba de a pares; dichos semiconductores serán denominados “intrínsecos”.

Para poder medir las cantidades de portadores que hay dentro del cristal, conviene independizarlo del tamaño del mismo; es decir, vamos a llamar concentración de portadores al número de portadores por cm^3 de cristal o sea “cantidad de portadores por unidad de volumen”. Llamaremos “ n ” a la concentración de electrones por cm^3 y “ p ” a la de lagunas en la misma unidad de volumen, y le agregaremos un subíndice “ i ” que indica que la concentración, además de estar en equilibrio térmico, es intrínseca; como la formación de un electrón va siempre asociada a la de una laguna, se verificará que:

(1-6)

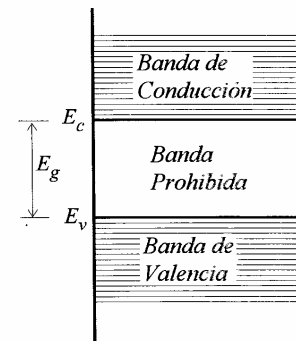


Figura 1-15 Diagrama de banda para el C, Si ó Ge. La banda de conducción a 0°K está vacía y la valencia llena

$$n_i = p_i \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (1-7)$$

La unidad en que vamos a medir a la concentración de portadores es " cm^{-3} " y corresponde a $1/\text{cm}^3$ y mide el número de portadores por unidad de volumen de cristal.

Como la única energía aplicada al sistema es la calórica, será ella la única responsable de la entrega de energía al cristal y por consiguiente la que provocará todas las roturas de ligaduras covalentes del mismo y la que dará lugar a la aparición de "*pares electrón-laguna*". Según un análisis clásico, podríamos pensar en la determinación de un equivalente calórico de la energía dentro del cristal y hallar que la energía de ionización " E_g " se alcanza para una temperatura, por ejemplo, de 150°K ; según esto, hasta 149°K no se ionizaría ningún átomo y a 150°K estarían todos ionizados, nada mas falso, aún a temperaturas tan bajas como 2 ó 3°K hay ligaduras rotas, muy pocas pero las hay, y a 1000°K hay muchísimas más pero ni aún a esa temperatura se habrán ionizado todos los átomos. Cuando nos referimos a cristales, que son sistemas cuánticos, debemos acostumbrarnos a hablar en términos de mayor o menor probabilidad de que un fenómeno se produzca y nunca con la certeza de que ese fenómeno se producirá. De acuerdo con este razonamiento la concentración de portadores intrínsecos $n_i = p_i$ será función de la temperatura y variará con ésta, será menor si la temperatura es baja y mayor cuando ella es alta, por tal razón podremos decir que tanto " n_i " como " p_i " son dependientes de la temperatura absoluta " T "; y como en todo momento tendrá que verificarse la igualdad entre ambos tipos de portadores expresada por la relación (1-7), diremos simplemente:

$$n_i(T) \quad (1-8)$$

Existen tablas basadas en expresiones matemáticas que veremos en el Capítulo 4 en relación con el estudio de las "*estadísticas*", que permiten determinar la concentración intrínseca " n_i " conocida la temperatura. En general, por ser la energía de ionización del silicio mayor que la del germanio, n_i para el primero será menor que para el segundo, puesto que la probabilidad de ionización, a igual temperatura, será menor para el que mas energía necesite; así tendremos que a 300°K (temperatura ambiente) las concentraciones intrínsecas serán:

$$\begin{array}{ll} \text{para el Si} & n_i(300^\circ\text{K}) = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} \\ \text{para el Ge} & n_i(300^\circ\text{K}) = 2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \end{array}$$

Un cristal como el semiconductor intrínseco, con iguales concentraciones de electrones y de lagunas, no será apto para su utilización en la fabricación de dispositivos electrónicos; ya veremos mas adelante que dichos dispositivos se basan en la utilización de "*junturas*". Estas requieren semiconductores que tengan más electrones que lagunas o más lagunas que electrones y esto nunca sucede en un semiconductor intrínseco que está formado solamente por átomos del semiconductor.

Una manera sería recurrir al método de inyectar o quitar electrones, pero esto daría lugar a la formación de estructuras inestables, que solamente mantendrían su desequilibrio mientras estuvieran aisladas de cualquier otra estructura; tal es el caso de las experiencias electrostáticas de la bolita de "médula de sauco" que se halla suspendida de un hilo aislante, le agregamos o quitamos electrones y logramos cargar a dicha bolita, pero solamente mientras ella no se pone en contacto con nada. Eso evidentemente no podría funcionar en el caso de los cristales semiconductores y por eso tendremos que lograr un cristal que tenga diferente número de electrones y de lagunas, pero que desde el punto de vista macroscópico siga siendo neutro. De esa forma podría unirse a cualquier otro cristal y todo el sistema seguiría siendo estable.

1.7.2- Semiconductores extrínsecos.

Hemos dicho que los cristales deben ser puros, además de perfectos y estar a 0°K , para involucrar todos los efectos del retículo cristalino sobre la trayectoria de los portadores dentro del cristal, por medio de la masa efectiva; el semiconductor intrínseco lo es pero no nos sirve pues es demasiado ordenado y simétrico; la forma de lograr desbalancear la cantidad de electrones con la de lagunas, es agregando átomos distintos de los del semiconductor: eso implica en sí agregar impurezas a nuestro cristal puro, con lo cual estamos interfiriendo en la posibilidad de utilización de la masa efectiva. Esto es inevitable, pero como de todas formas nunca el cristal será perfecto y mucho menos estará a una temperatura de 0°K , tendremos forzosamente que considerar todas estas condiciones que alejan al cristal de la situación ideal. Esto se verá cuando estudiemos **“el proceso de la conducción”** en el capítulo 2 en el punto 2.3 **“movilidad”**.

Las impurezas que debemos agregar al cristal semiconductor, deben pertenecer al grupo III de la tabla periódica, o sea con 3 electrones en su última órbita (valencia 3); o al grupo V es decir con 5 electrones en su última órbita (valencia 5) y deben ser, tanto en tamaño como en su estructura, lo más parecidas posibles a los átomos de semiconductor a fin de que las mismas puedan ser substitutivas de Si o del Ge, a fin de que el retículo cristalino del semiconductor las acepte como un átomo de su misma naturaleza; una primer condición, pero no la única, es que deben tener sus órbitas interiores completas. Al tener sus niveles interiores completos, pueden, al igual que el átomo de semiconductor, compensar protones de su núcleo con electrones de niveles interiores para lograr un núcleo virtual con 3 cargas positivas en su núcleo y 3 electrones orbitales en el caso de las impurezas trivalentes ó 5 cargas positivas en el núcleo y 5 electrones a su alrededor en el caso de las impurezas pentavalentes. Lo dicho se puede ver en la figura 1-17 y aquí conviene aclarar que en la práctica no se cumple estrictamente con esta condición de tener las órbitas interiores completas, eso produce algunas perturbaciones que no son en general insalvables, comentaremos nuevamente más adelante este aspecto.

En estas condiciones, las impurezas se adecuan a las reglas de juego que les fija el cristal y se unen mediante ligaduras covalentes con otros 4 átomos vecinos; los átomos vecinos no son de impureza, puesto que éstas están en muy pequeña cantidad y se encuentran, consiguientemente, muy separadas entre sí, sino con 4 átomos de semiconductor e intentan ligarse covalentemente con ellos; en el caso de los pentavalentes, le sobra un electrón; en los trivalentes le falta. Ya veremos en seguida como afecta esto al comportamiento del sistema.

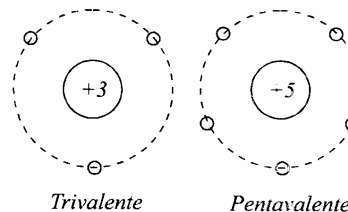


Figura 1-17 Átomos de impurezas representados por un núcleo virtual y electrones de valencia a su alrededor

1.7.2.1- Impurezas donoras (pentavalentes).

Consideremos el caso en que una impureza se incorpora dentro de un cristal semiconductor, en una concentración mucho mayor que n_i a temperatura ambiente. Consideremos primero el agregado de impurezas con 5 electrones de valencia, como el P (fósforo) que ocupa un lugar en la columna V de la tabla periódica. Como introducimos átomos pentavalentes dentro del cristal de silicio, que ocupa un lugar en la columna IV y que por consiguiente es tetravalente, el átomo de impureza se ubica en el retículo cristalino del silicio sustituyendo a un átomo de este material, eso lo logra debido a la afinidad existente entre el átomo de semiconductor y la impureza, pero esta última acepta las reglas de juego que le impone el silicio que constituye el medio dentro del cual se incorpora el fósforo;

por tal razón la impureza trata de ligarse covalentemente con cuatro átomos vecinos de silicio, que son los átomos mas cercanos, y logra la realización de las ligaduras covalentes para lo cual utiliza 4 de sus 5 electrones⁸. El electrón extra del átomo de fósforo no puede ser acomodado en la estructura cristalina regular del silicio y al quedar fuera de lugar y no ser un electrón estructural, es decir, necesario para mantener la estructura del cristal, será fácilmente removible de su átomo. Lo dicho corresponde al esquema de la figura 1-18(a). Así, la energía de ionización del fósforo en silicio es mucho menor que la altura de la banda prohibida. En efecto, esta energía de ionización es sólo aproximadamente 0,03eV en tanto que la del silicio es de 1,1eV.

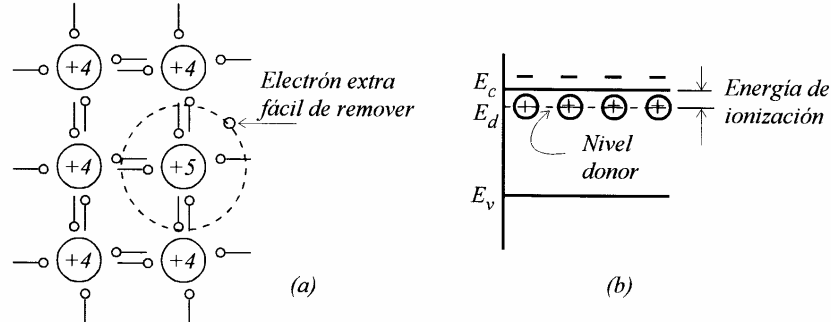


Figura 1-18 El átomo de impureza donora, genera un nivel de energía permitido lleno cerca de la banda de conducción, denominado nivel "donor".

En un cristal de silicio a temperatura ambiente, hay usualmente suficiente energía térmica puesta en juego como para entregar esa cantidad de energía en cualquier condición, lo que hace que las impurezas estén casi todas ionizadas a temperatura ambiente⁹, con lo que tendremos un número igual de electrones de conducción. **Nótese que por medio del agregado de impurezas pentavalentes, hemos agregado electrones sin agregar lagunas.**

Esta condición, llamada "ionización completa", permite decir que $n_o \cong N_d$ en donde N_d corresponde a la concentración de impurezas pentavalentes y n_o a la concentración de electrones en equilibrio térmico. Su unidad es también cm^{-3} puesto que se miden siempre por unidad de volumen, y vamos a llamar a estas impurezas "donoras" debido a que cada una dona un electrón.

En la figura 1-18(b), se ha dibujado el diagrama de bandas de energía del semiconductor, en el cual se marcó el nivel donador de energía E_d que queda determinado por los estados correspondientes a los quintos electrones de los átomos donores. Dicho nivel está ubicado muy cerca de la banda de conducción, de manera que con muy poca energía, el electrón que se halla ocupando ese estado, puede pasar a esa banda, generando un "electrón" sin la correspondiente laguna.

⁸ El fósforo, como cualquiera de las impurezas, tanto pentavalentes como trivalentes, que se usen para contaminar un semiconductor, no se ligan entre sí por medio de ligaduras covalentes cuando forman su propio cristal, en este caso así sucede puesto que se adecuan a las condiciones que le fija el medio en el cual se hallan incorporadas, es decir el cristal semiconductor, dentro del cual estarán en una proporción muy minoritaria.

⁹ Decimos casi todas pues, según dijéramos anteriormente, todo es cuestión de poca o mucha probabilidad y no de certeza.

Un semiconductor en estas condiciones, con distinta cantidad de electrones que de lagunas, se denomina "*extrínseco*" y como por el agregado de impurezas donoras tiene más electrones que lagunas, lo denominamos "*extrínseco tipo n*" o simplemente "*tipo n*". A las concentraciones de electrones y de lagunas del semiconductor extrínseco las llamaremos respectivamente n_o y p_o e indican no solamente la condición de material extrínseco sino la condición de equilibrio térmico. En nuestro caso, se verifica que:

$$\text{tipo } n \quad n_o > p_o \quad (1-13)$$

En los semiconductores extrínsecos, un tipo de portador estará en mayor cantidad que el otro; en el *tipo n*, por lo que vimos serán los electrones y en el *tipo p* serán las lagunas.

Los portadores que están en mayor cantidad se denominan "*mayoritarios*" y los que están en menor número "*minoritarios*". En el semiconductor *tipo n* serán mayoritarios los electrones y minoritarias las lagunas.

Una cuestión que debemos tener en claro, es que el fósforo como cualquier impureza pentavalente que utilicemos para contaminar nuestro cristal semiconductor, no cristaliza en la forma que lo hace el semiconductor, ni se une con átomos de P vecinos mediante ligaduras covalentes; lo que sucede es que la impureza, introducida en pequeña proporción en el cristal del semiconductor, se ve regida por las leyes que establece el propio semiconductor y se adecua a ellas y tiende a consumir sus ligaduras con otros átomos de semiconductor como si fuera uno de ellos. Incluso, hablamos de un "*nivel donor*" de energía en el cual se ubica el quinto electrón de la impureza y dicho nivel está dentro de la banda prohibida del semiconductor; esto no entra en colisión con nada de lo dicho hasta este momento, dado que la banda prohibida lo es para el semiconductor, por el hecho de que no hay ningún estado permitido que tenga un valor de energía correspondiente a esos niveles; lo que sucede es que las impurezas agregadas al cristal, introducen estados permitidos en niveles que son prohibidos para el semiconductor. Eso está claro, puesto que por no ser el quinto electrón necesario para formar la estructura cristalina y necesitar menos energía para liberar su electrón, debe estar mucho más cerca de la banda de conducción, dado que es en ella en donde están todos los electrones libres, provengan de donde provengan.

En nuestro ejemplo utilizamos fósforo para contaminar al silicio y eso no es casual, dado que ambos átomos son muy parecidos debido a que el silicio tiene número atómico 14 y el fósforo 15; si hubiéramos querido contaminar con impurezas donoras al germanio que tiene número atómico 32, hubiera sido conveniente utilizar arsénico en lugar de fósforo, puesto que, como tiene número atómico 33 es mucho más parecido y se incorpora más fácilmente a la estructura cristalina del germanio. Es conveniente además que tengan todos los niveles interiores ocupados aunque no es excluyente, si miramos en la tabla periódica en el grupo V, el que sigue es el Sb (antimonio) con número atómico 51 que es vecino al Sn (estaño), y como él, tiene algunos estados internos sin ocupar, esto no es gravísimo hasta el punto de no poder funcionar, pero introduce en el diagrama de bandas del semiconductor algunos estados vacíos que se comportan como centros de recombinación y perturban en alguna medida el funcionamiento del dispositivo que se fabrique con dicho semiconductor.

1.7.2.2- Impurezas aceptoras (trivalentes).

Consideremos que en este caso, la impureza que se incorpora al silicio en una concentración mucho mayor que n_i a temperatura ambiente, sea una impureza con 3 electrones de valencia como el Al (aluminio) que pertenece a la columna III de la tabla periódica. Cada átomo de impureza trivalente se incorpora al retículo cristalino del semiconductor y trata de unirse con cuatro átomos vecinos en forma covalente, como solamente puede unirse con tres,

puesto que la impureza tiene 3 electrones de valencia, queda una ligadura faltante, la que puede ser llenada con facilidad por otro electrón ligado proveniente de un átomo de semiconductor. Lo dicho se puede ver en la figura 1-19(a). Esa ligadura rota es en realidad un estado permitido vacío que fue introducido por el átomo de impureza donora. Dicho estado, junto con todos los que agrega cada átomo de impureza, se encuentran en un nivel de energía llamado “*nivel aceptor*” ubicado dentro de la banda prohibida cerca de la tapa de la banda de valencia y corresponden a estados permitidos vacíos que fueran introducidos por las impurezas aceptoras. Lo dicho se aprecia en la figura 1-19(b).

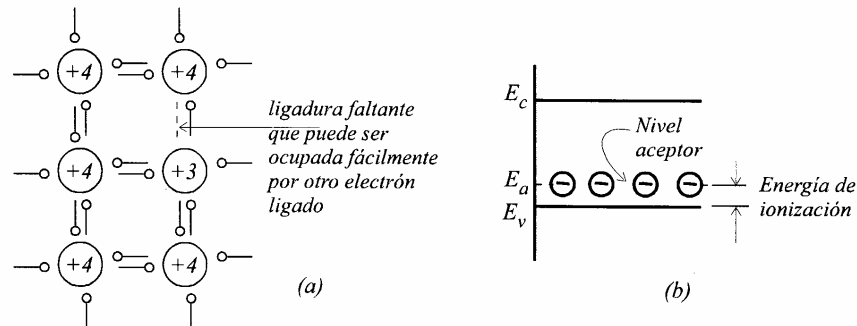


Figura 1-19 El átomo de impureza aceptor, genera un nivel de energía permitido vacío cerca de la banda de valencia, denominado nivel “*aceptor*”.

Como estos estados están muy cerca de la banda de valencia, los electrones ligados que están dentro de ella, pueden pasar a ocupar algunos de estos estados gastando muy poca energía, dicha energía, llamada también de ionización, es del orden de 0,02 eV, menor aún que la necesaria para ionizar un átomo donador; eso nos permite también aquí decir que a la temperatura ambiente, la casi totalidad de átomos de impurezas se ha ionizado, dando lugar cada uno, a la formación de una laguna. Llamando “ N_a ” a la concentración de átomos de impureza trivalente, que serán las impurezas aceptoras, podremos decir que “ $N_a \cong p_o$ ” en donde p_o es la concentración de lagunas en equilibrio térmico.

Cada electrón ligado que pasó a ocupar un estado del nivel aceptor dejó una “laguna” sin que se creara el correspondiente electrón. Diremos en este caso que el semiconductor es “*extrínseco tipo p*” o simplemente “*tipo p*” y tendrá mas lagunas que electrones; se verificará que:

$$\text{tipo } p \qquad p_o > n_o \qquad (1-14)$$

También en este caso, por una cuestión de proximidad, el aluminio es afín al silicio como lo sería el *Ga* (galio) al germanio. Pueden utilizarse el *B* (boro) o el *In* (indio) con algunas desventajas; en general se lo utilizan para agregar impurezas por el método de aleación. Veremos con mayor detalle esto al estudiar las junturas.

1.7.2.3 - Semiconductores extrínsecos degenerados.

Los semiconductores extrínsecos, tanto *tipo n* como *tipo p* que analizamos recientemente, se caracterizaban por tener un nivel de energía único, que determinaban dentro de la banda prohibida, los átomos de impurezas introducidos en el semiconductor. Es así que llamamos nivel

“donor” al generado por los quintos electrones de los átomos de impureza donora que sobran cuando se unen por medio de ligaduras covalentes con cuatro átomos vecinos de semiconductor y que indicamos de esta forma en la figura 1-18(b); o nivel “acceptor” al producido por las ligaduras faltantes de los átomos aceptores que tienen solamente tres electrones, en su intento de ligarse covalentemente con cuatro átomos vecinos de semiconductor y que se muestra en la figura 1-19(b).

El nombre de *niveles* se debe al hecho de que, por estar las impurezas contaminantes en muy pequeña proporción dentro de la estructura cristalina, los átomos de impurezas están muy separados entre sí, de allí que no hay interacción y los niveles se mantienen como tales; en cambio los átomos de semiconductor están muy próximos entre sí y la interacción que se genera entre ellos, transforma en bandas dentro del cristal los niveles de los átomos individuales.

Todo esto es cierto para semiconductores normalmente contaminados, en donde se cumple que $N < 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ que es, aproximadamente, la cantidad de átomos que forman un cristal de 1 cm^3 de volumen. Las contaminaciones son consideradas diluidas hasta aproximadamente 10^{18} cm^{-3} , y este número es el que limita la interacción o no entre átomos de impurezas, hasta ese número la separación entre estos átomos es muy grande y no tienen probabilidad de interaccionar entre sí¹⁰; pero si continuamos incrementando la contaminación, es decir, agregamos un número de átomos de impurezas cada vez mayor, cuando superemos los 10^{18} por cm^3 de cristal, los átomos se acercan lo suficiente como para comenzar a interaccionar.

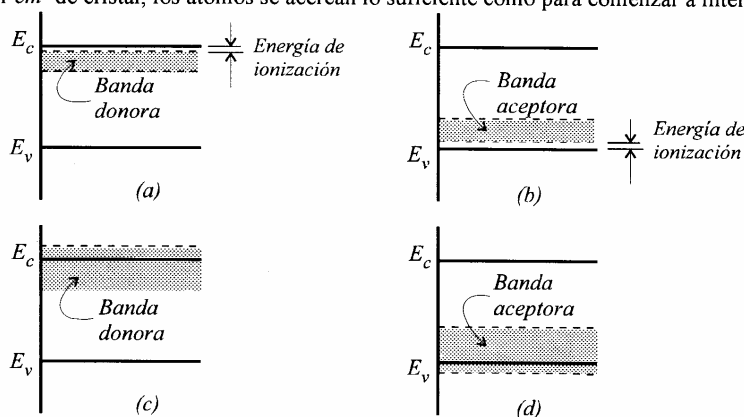


Figura 1-20 En (a) y (b) los niveles donador y aceptor se transforman en bandas donadora y aceptora pero siguen recluidas dentro de la banda prohibida. En (c) y (d), las bandas se han ensanchado debido a la interacción y penetran dentro de las bandas permitidas del semiconductor. Estamos en presencia de semimetales.

En este caso, los diagramas de energía de las figuras 1-18(b) y 1-19(b) se transforman, de manera que los niveles, tanto donador como aceptor, se transforman en bandas. Dichas bandas son mas anchas cuanto mayor es la interacción entre estados iguales y esa mayor interacción depende de la separación entre átomos. El nivel se transforma en banda y puede crecer lo suficiente como para penetrar en las bandas permitidas del semiconductor.

¹⁰ Solamente interaccionan entre sí estados iguales, por eso puede interaccionar el estado correspondiente al quinto electrón de un átomo donador con el mismo estado de otro átomo donador, o el estado vacío que forma la ligadura no construida de un átomo aceptor con el mismo de otro átomo aceptor. Esos estados no están en los átomos de semiconductor por eso no interaccionan con ellos.

Mientras las bandas no sean tan anchas y queden ubicadas en su totalidad dentro de la banda prohibida, el semiconductor sigue comportándose como tal y lo que se reduce, es el valor de las energías de ionización de los átomos de impurezas. Lo dicho se puede ver en la figura 1-20(a) y (b) para impurezas donoras y aceptoras respectivamente. El comportamiento del material sigue siendo el de un semiconductor puesto que, por poca energía que necesite para ionizar sus impurezas, siempre se requiere de una temperatura distinta de 0°K .

En la figura 1-20(c) y (d), se muestran los mismos semiconductores *tipo n* y *tipo p* pero con las bandas determinadas por las impurezas mucho más anchas, de manera que penetran dentro de las bandas permitidas del semiconductor.

En la figura 1-20(c), la banda donora penetra dentro de la banda de conducción del semiconductor, y siendo que el nivel donador es un nivel totalmente ocupado a 0°K , toda la banda donora a esa temperatura estará llena. Eso introduce niveles ocupados en la banda de conducción, que en el cero absoluto es una banda vacía y hace que el semiconductor pueda conducir corriente de electrones dentro de la banda de conducción adoptando un típico comportamiento metálico. Se dice que el material es un semiconductor *tipo n degenerado* también denominado *semimetal*. Cabe aclarar que el comportamiento metálico se da porque conduce corriente a 0°K y no porque lo hace por medio de electrones.

Para corroborar lo dicho, haremos el mismo análisis con un semiconductor *tipo p*. En la figura 1-20(d), la banda aceptora penetra dentro de la banda de valencia del semiconductor, y siendo que dicha banda proviene de niveles aceptores que a 0°K están vacíos, al penetrar dentro de la banda de valencia insertamos estados vacíos en una banda totalmente llena, eso hace que el semiconductor, aún a las temperatura del cero absoluto, pueda conducir corriente, en este caso de lagunas. El semiconductor se denomina *tipo p degenerado* y es también un *semimetal*.